



TITLE:

# 氣體爆發の限界と傳播速度

AUTHOR(S):

後藤, 廉平

---

CITATION:

後藤, 廉平. 氣體爆發の限界と傳播速度. 京都大学化学研究所報告 1950, 21: 1-11

ISSUE DATE:

1950-06-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/74118>

RIGHT:

## 綜 報

### 1. 氣體爆發の限界と傳播速度

後 藤 廉 平

#### Limits of Gaseous Explosion and its Velocity of Propagation.

*Rempei Goto.*

General properties of gaseous explosion are reviewed and some new simple theories by this author and his collaborator are proposed.

#### 1. Characteristics of Explosion.

According to the author's opinion, gaseous explosion is essentially heterogeneous. It seems to proceed through two kinds of stages as follows:

(1) Primary stage. — generation of locally concentrated reaction zone (or a flame) in gaseous phase or on a solid surface by the energy supplied externally. There exist certain limits in the energy and gaseous conditions.

(1) Secondary stage. — propagation of the reaction zone whose activation energy can be supplied by the primary process or every reaction zone.

In order to elucidate these characteristics from the atomistic view point, the author and his collaborator has proposed some theories as follows.

#### 2. Propagation Velocity of a Detonating Flame.

It is very complicate to discuss the propagation velocity of a flame theoretically, because it is generally accompanied by thermal or hydrodynamic confusion. But the detonating flame whose velocity is larger than the sound velocity may be considered to be free from such confusion and so its propagation may be treated as a continuity of the secondary activation stage. The energy released by the flame front may be reserved by the reactant molecules as their kinetic energy and parted equally to the every degree of freedom of those molecules. Assuming that the detonation velocity corresponds the mean translational velocity  $\bar{V}$  of the reactant molecules whose total mass is  $M$ , the following relation might be held;

$$\frac{1}{2} M \bar{V}^2 = J(Q + \epsilon) \frac{f_t}{F} + \frac{1}{2} RT \quad (1)$$

where  $J$  is the mechanical equivalent of heat,  $Q$  heat of reaction,  $\epsilon$  energy of activation,  $f_t$  the degrees of freedom of translation and  $F$  the total degrees of freedom.

Neglecting  $\epsilon$  for  $Q$ ,

$$\bar{V} = \sqrt{\frac{2JQr}{M}} \times \left(1 + \frac{f_t RT}{4Qr}\right) \quad (2)$$

where  $r$  is  $f_t/F$ .

Calculated values of  $\bar{V}$  show good agreement with the observed values

for 15 kinds of detonation (Table 1).

### 3. Lower Limit of Composition.

If  $C_1$  is a lower inflammation limit of combustible gas in volume ratio, number of molecules of supporter-gas ( $O_2$  and  $N_2$ ) per one molecule of combustible gas is given by  $\frac{1}{C_1}$  approximately.

In the elementary reaction, the sum of the reaction heat and activation energy may be released and distributed among the surrounding molecules as kinetic energy. It is assumed that the flame propagation might occur when the energy distributed for every degree of freedom of the inert molecules ( $O_2 + N_2$ , or  $O_2$ ) exceeds the activation energy  $\epsilon$ . Accordingly the starting condition of explosion may be given by the equation

$$(Q + \epsilon) \frac{C_1}{F} + \frac{1}{2} RT = \epsilon \quad (3)$$

where  $Q$  is the heat of reaction,  $\epsilon$  the activation energy, and  $F$  the total number of degree of freedom (7 for  $O_2$  and  $N_2$ ) of the supporter-gas molecules. If  $\epsilon$  can be neglected for  $Q$ , the equation (3) becomes

$$\frac{Q}{F} C_1 + \frac{1}{2} RT = \epsilon \quad (4)$$

The equation (4) gives the linear relation between  $C_1$  and  $T$ ; and the activation energy  $\epsilon$  can be evaluated from this relation. It has been found that  $Q \times C_1$  is nearly constant (about 11 kcal) for many kinds of organic compounds (Fig 2). It means that the activation energies take almost the same value (about 1.9 kcal/mol).

Activation energies for  $H_2$  and  $CS_2$  are estimated to be exceptionally small. Upper limit of inflammation can be treated in the similar way as above.

## 1. 氣體爆発反応に関する研究

爆発反応に関する研究は (1) 災害の防止, (2) 爆発力の利用及び (3) 化学反応理論の探求等の目的を以て行われ, その文献も莫大な数に上つているが, これを大別すると次の様に二通りになる。

[A] 爆発限界条件 (起爆過程) に関するもの

(a) 限界エネルギー, (b) 限界温度, (c) 限界圧力, (d) 限界組成。

[B] 爆発効果 (傳播過程) に関するもの

(a) 圧力効果, (b) 発熱効果, (c) 輻射効果, (d) 電離効果。

これらの研究を通じて, [A] 限界性及び [B] 傳播性という二つの性質が爆発反応の特性となつて居る事が認められる。理論的研究は主として, 反應速度論的な立場, 或は流体力学及び熱力学際な立場に於て, 行われて居るが尙多くの問題が残されているのである。本稿に於ては, 従來の研究の概要を述べ, 最後に吾々の理論的考察を附加える。

## 2. 爆発反応と反應速度論

反應速度論によれば、反應速度は質量作用の法則に従い、反應分子の衝突数（即ち濃度の函數）に比例し、その比例常數たる速度恒數（ $k$ ）は Arrhenius によつて、

$$k = Ae^{-E/RT}$$

なる關係で與えられる。茲に  $A$  は單位濃度に於て單位容積中で單位時間中に起る衝突數、而して、 $E$  は活性化エネルギーである。そして、この活性エネルギーは反應系外から與えられる。然るに、一般に低圧に於て起る爆發反應に就て認められる特性、即ち（1）壓力と溫度に関する限界（2）不活性氣體の反應促進作用及び（3）容積の大きさの影響等は、上の理論のみ丈では説明されないで、茲に、反應の進行に伴う第二次活性化の可能性が想定された。これが Semenoff 等のいわゆる連鎖機構説<sup>1)</sup>で今尙爆發反應の基礎理論とされている。

併し、この理論に於ては、（1）氣相均一反應速度が無限大となる場合を爆發と定義している事及び（2）一定組成の混合氣の爆發限界圧が溫度だけで規定されるものと独断している事に根本的な疑問のある事が後藤によつて指摘された<sup>2)</sup>。即ち爆發反應は常に、局部的急激反應帶（即ち火焰）の發生とその傳播過程を伴うと考えられる場合が多いのであつて、必ずしも均一反應ではない。又爆發限界圧や限界溫度（發火点）は溫度の上昇速度その他の實驗條件によつて著しい影響を受けるのであつて、物質系に特有な數値を與えるものでないのである。

要するに、爆發反應の研究は、先づその基本過程である起爆過程（第一次活性化）と傳播過程（第二次活性化）とを對象としてこれを分子論的な立場から考察する必要があると思われる。從來流体力学及び熱力学的立場から考察されて來た火焰傳播現象も亦、この立場から再検討されるべきである。

### 3. 爆發條件<sup>2)</sup>

始めに述べたように爆發反應の特性は、限界性と傳播性にあるという事が出来る。これをいゝ換えると、爆發反應とは

1. 起爆（或は發火）過程
2. 傳播過程

なる二つの過程を含む化學反應の形式の一つであつて、これが成立する爲には

1. 起爆條件。（系外からの充分なエネルギーの補給）
2. 傳播條件。（充分な反應物質の存在）。

なる二つの條件が同時に満足されねばならないことになる。（爆發を防ぐにはこの中の一つを欠除すればよい。）然るに、傳播過程とは起爆過程の連続継起と考える事が出来るから、傳播條件と起爆條件との間にはエネルギーに関して共通の關係が成立している筈である。但しそのエネルギー源に於て根本的に區別されるものであつて、起爆エネルギーは反應系外から與えられるに反して、傳播エネルギーは反應系内に於て、反應帶から發生するのである。そし

てそれらのエネルギーは何れもいわゆる第二次活性化エネルギーとして消費されて居る事になる。

今一組の反応を起すに要する活性化エネルギーを  $\epsilon$ , 反応熱を  $q$  とし,  $n$  組の反応が隣接して同時に起つたとすると, この反応帯から発生するエネルギーは  $n(q+\epsilon)$  であつて, これによつて更に活性化され得る第二の反応帯中の反応数は  $\frac{\gamma n(q+\epsilon)}{\epsilon}$  で表される。但し,  $\gamma$  は有効率である。そして, この第二の反応帯から発生するエネルギーは,  $\frac{\gamma n(q+\epsilon)^2}{\epsilon}$  となるわけであるが, この時, 第二の反応帯が発生するエネルギーと第一の反応帯から與えられたエネルギーとの比  $\frac{\gamma(q+\epsilon)}{\epsilon}$  が 1 より小さい場合にはこの反応は傳播しない筈である。即ち, 傳播條件として次の関係が成立せねばならない。

$$\frac{\gamma(q+\epsilon)}{\epsilon} \geq 1$$

この関係は  $q$  や  $\epsilon$  をモル単位によつて  $Q$  及び  $E$  で表しても同様に成立す可きである。即ち

$$\gamma(Q+E)/E \geq 1 \dots\dots\dots (1)$$

或は  $\gamma(Q+E) \geq E \dots\dots\dots (2)$

要するに, 爆発反応の特性たる傳播過程は Fig. 1. に示すように微視的活性化過程の空間的巨視的な現れであると考える事が出来るのである。これは又, 一定方向を有する連鎖反応であるという事も出来る。

#### 4. 火焰の傳播速度

##### a. 火焰傳播速度式

Mallard-Le Chatelier(1883)等は, 火焰傳播速度  $V$  を次のような式で與えた。

$$V = \frac{\mu}{\rho_u C_p} \frac{T_b - T_{ig}}{T_{ig} - T_u} \frac{1}{x_b} \quad (3)$$

茲に,  $\mu$  は, 混合氣體の熱傳導度,  $\rho_u$  はその密度,  $C_p$  はその平均比熱,  $T_u$  は反應前の混合氣體の溫度,  $T_{ig}$  は発火溫度,  $T_b$  は火焰溫度, そして  $x_b$  は火焰の厚さである。この関係は, 混合氣體の熱傳導度, 及び比熱と速度との関係を示し, 且つ火焰傳播が起り得る條件として組成に上下兩限界がある事を意味する点に於て實驗事實と定性的に一致する事が認められているが,  $T_{ig}$  (発火溫度) や  $x_b$  のような不明瞭な因子を含む上に, 通常の火焰に於ては流体力学的及び熱的擾亂が作い易いから, 實際, 上のように簡単に取扱う事は出来ない。

##### b. 爆轟波の傳播速度

当量組成に近い混合氣中では一定の助走期間の後, 火焰傳播速度は一定の極大速度に達しその速度は終に音波を凌駕する事が知られて居る。これを爆轟波 (Detonation wave) と呼

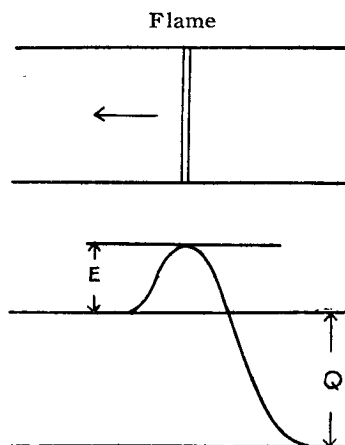


Fig. 1. Flame Propagation and Process of Activation.

んで居るが、これは各組成によつて大體一定値を與え、容器や点火方法の影響を受けないとされて居る。従つてこの種の傳播現象は流体力学的擾亂が少ないと考えられるから、前節に述べた第二次活性化過程が主として現れて居るものとする事が出来る。

これに対して古來幾多の理論的考察が行われ來たのであるが、その中最も理論的根拠が明瞭で且つ比較的实验結果とよく一致するのは Chapman-Jouget 等によつて提出されたもので、流体力学と熱力学の立場から導がれたものである。<sup>3), 4)</sup> 但しこの場合にも、反應部分の溫度圧力及び比容積等の推定値を用いねばならない。

この爆轟波の傳播に対して、始めて分子論的な立場から考察したのは、Berthelot (1883) である。即ち、彼は爆轟波の速度  $V$  は、反應生成物質の分子が反應溫度  $T$  に於て有する並進運動の速度に相当するものと考えた。即ち、各分子の質量を  $m$  としその速度を  $V$  とすると

$$\frac{1}{2} m \bar{V}^2 = \frac{3}{2} \frac{RT}{N} \quad (4)$$

但し  $R$  は氣體常数、 $T$  は爆発溫度、 $N$  は Loschmidt 数である。即ち、

$$\bar{V} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (5)$$

茲に  $M$  は一瓦分子量である。燃燒氣體の密度を  $\rho$  とし、爆発溫度附近迄の平均比熱を  $\bar{C}_p$ 、反應熱を  $Q$  とすると  $Q = \bar{C}_p T$  となるから上式は次のように書直される。

$$\bar{V} = 28.35 \sqrt{\frac{Q}{\rho \bar{C}_p}} \quad (6)$$

Berthelot はこの式によつて各種の氣體爆轟波の計算を行い、比較的实验値に近い値を得たが、尙相当のひらきがあつたので、その後 Dixon (1893) は、上式の  $\bar{C}_p$  の代りに  $\bar{C}_v$  を用ひ

$$V = 0.7 \times 28.35 \sqrt{\frac{2}{\rho} \cdot \left( \frac{Q}{\bar{C}_v} + T_1 \right) \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^{\gamma-1}} \quad (7)$$

なる關係式を導いた。但し、 $v_1$  及び  $v_2$  は反應前後の混合氣の容積で、 $\gamma$  は断熱膨脹指數、 $T_1$  は実験溫度である。斯くして、Dixon は、Berthelot の式より幾分よい一致を示したが尙部分的に、実験値とのひらきが却て大きくなる場合も認められた。

### c. 新しい傳播速度式<sup>5)</sup>

Berthelot 及び Dixon 等の傳播速度式に於ては、爆発時の溫度を求める爲に、その溫度附近に於ける平均の比熱の推定値を用いて居る。著者及び平井は、Berthelot と原理的には同じであるが、反應物質の個有の分子常数のみを用いて爆速を計算し得る理論を得たので以下に、これを報告する。

今、爆轟火焰尖端から放出されるエネルギー  $(Q + E)/\text{mol}$  が反應生成分子に運動のエネルギーとして保有され、且つ各分子の各自由度に対して均等に配分されるものと假定し、自由度の總数を  $F$ 、並進運動に関する自由度を  $f_t$  とすると單位反應に就て次の關係が成立する。

$$\Sigma \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}M\bar{V}^2 = J(Q+E)\frac{f_t}{F} + \frac{1}{2}f_tRT \quad (8)$$

但し  $m$  は反應生成分子の各質量,  $v$  はそれらの分子の速度,  $M$  は反應生成分子質量の總和,  $\bar{V}^2$  は各分子の平均自乗速度,  $J$  は熱の仕事当量,  $Q$  は反應熱,  $E$  は活性化エネルギーである. 又  $\frac{1}{2}RT$  は溫度  $T$  に於ける一自由度当りの運動エネルギーである. 従つて, 爆轟波の傳播速度式として次の關係が得られる.

$$V = [2Jf_t\{(Q+E)/F + RT/2\}/M]^{1/2}$$

或は  $V = (2JQ\gamma/M)^{1/2}(1 + f_tRT/4Q\gamma)^*$  (9)

但し  $\gamma = f_t/F$  である. 上式の中で  $E$  の値は不明であるが, 今,  $E$  が  $Q$  に比して無視し得るものと假定し (9) 式によつて,  $\bar{V}$  の値の計算値と実測値を比較して見ると Table 1. のようになり, 多くの反應を通じて相当よい一致を示して居る.

Table 1. Propagation Velocities of Detonation Wave.

Reactions	$M$	$Q^{\text{kcal}}$	$Q/M$	$f_t$	$f_v$	$f_r$	$F$	$f_t/F = \gamma$	$V^{\text{calc}}$ m/sec	$V^{\text{obs}}$ m/sec
1. $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	18	68.3	3.80	3	6	3	12	0.25	2900	2820
2. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$	72	44.0	0.61	6	4	4	14	0.43	1553	1765
3. $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$	44	67.6	1.54	3	8	2	13	0.23	1778	1135
4. $\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$	116	258.0	2.22	9	18	6	33	0.27	2290	2195
5. $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	80	218	2.73	9	20	8	37	0.24	2410	2513
6. $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	124	323	2.60	12	28	10	50	0.24	2442	2559
7. $\text{C}_2\text{H}_2 + \frac{5}{2}\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	106	312	2.95	9	22	7	38	0.24	2500	2941
8. $\text{NH}_3 + \frac{3}{4}\text{O}_2 = \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$	41	83	2.02	6	10	5.5	22	0.27	2300	2390
9. $\text{C}_2\text{H}_6 + \frac{7}{2}\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	142	372	2.61	15	34	13	62	0.24	2364	2363
10. $\text{CS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$	172	265	1.54	9	24	6	39	0.23	1794	1802
11. $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 = 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	204	485	2.36	21	48	18	87	0.24	2245	2280
12. $\text{C}_4\text{H}_{10} + \frac{13}{2}\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	266	634	2.38	27	62	23	112	0.24	2250	2270
13. $\text{C}_5\text{H}_{12} + 8\text{O}_2 = 5\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	328	780	2.40	33	76	28	137	0.24	2266	2371
14. $\text{C}_3\text{H}_8 + \frac{15}{2}\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	278	750	2.69	27	66	21	114	0.24	2370	2206
15. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \frac{7}{2}\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	142	438	3.08	15	34	13	62	0.24	2530	2356

即ち, この結果から考えると, 爆轟火焰の尖端で反應によつて放出されるエネルギーは反應生成分子の運動エネルギーとして, 並進, 廻轉及び振動の各自由度に均等に配分され, 且つその並進運動の速度が爆轟波の傳播速度に相当して居る事になる.

\* これは音波の速度  $V$  が  $V = (RT\gamma/M)^{1/2}$  で與えられる事に対応して居る. 但し  $\gamma = C_p/C_v$  である.

### 5. 組成下限界と反應熱

可燃性氣體の濃度  $C$  が小さい時には、第3節に述べた  $\gamma$  が  $C$  に比例すると假定すると(1)式から條件式は

$$\frac{kC(Q+E)}{E} \geq 1 \quad (10)$$

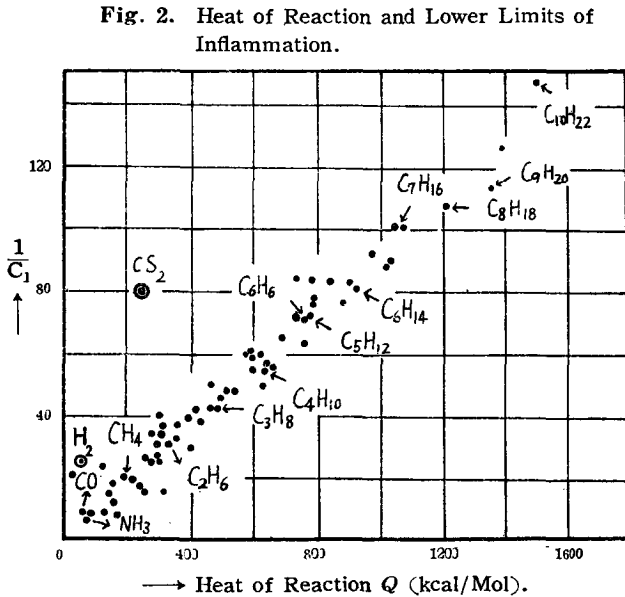
となる。但し  $k$  は比例常数である、組成下限界  $C_1$  に於ては(10)の等式が成立するから、それを書直すと

$$\frac{1}{C_1} = \frac{k}{E} Q + k \quad (11)$$

となる。若し  $k$  が小さい場合には近似的に次の関係が導かれる。

$$QC_1 = \frac{E}{k} \quad (12)$$

實際、多くの可燃性物質に就て、 $\frac{1}{C_1}$  と  $Q$  との関係を図示すると、Fig 2. のように直線関係を示し、 $QC_1$  は略々 11.0



kcal/mol に等しく且つ、 $k$  が小さくて、近似的に(12)の関係が成立して居る事がわかる。炭化水素蒸氣に就て  $QC_1$  の値が一定値をとる事は Burgess<sup>4)</sup> や White<sup>7)</sup> 等に依て古くから知られて居たのであるが、この関係は下限界に於ける混合氣の一定容積の発生する熱量が一定である事を示すのみならず、それらの活性化エネルギー（従つて恐らくは活性化機構）が近似的に等

しい事を暗示するものと考えられる。水素と二硫化炭素が例外的に小さいのは活性化エネルギーが小さい事を暗示して居る(次節参照)。

### 6. 組成下限界と温度

前節で取扱つた傳播條件に就ても少し考察を進めて見よう。今組成下限界附近の濃度で可燃氣體分子一個当りの容積を單位区分とし、(Fig. 3). この一区分或は数区分を單位として反應が進行するものとする。この一区分中の助燃氣體分子（空氣又は酸素）の数を  $A$ 、下限界組成を  $C_1$  とすると一区分に於て  $C_1 = \frac{1}{1+A}$ 、下限界に於ては  $A \gg 1$  であるから近似的に



$$C_1 = \frac{1}{A} \text{ 或は } A = \frac{1}{C_1}$$

一区分中で一単位の反応が起つて、 $(Q+E)/\text{mol}$ のエネルギーが放出され、これが $A$ 個の過剰助燃気体分子の凡ての自由度 $F$ （並進，廻轉，振動）に均等に分配されるものと假定すると（酸素及び窒素に就ては $F=7$ ）一区分中の自由度總数は $FA$ ，即ち $F/C_1$ で與えられる．又各分子は実験温度 $T$ に於て，始めから一自由度に就て $\frac{1}{2}RT$ のエネルギーを持っているから，反応直後の一区分中の各分子の一自由度当りのエネルギーは $\frac{1}{2}RT + (Q+E)\frac{C_1}{F}$ となる．この値が $E$ を超過する時に隣接区分に反応が傳わると假定し，これを第3節の(2)式と比較すると，爆発條件式として次式が得られる．

$$\frac{1}{2}RT + (Q+E)\frac{C_1}{F} = E \quad (13)$$

若し， $E$ が $Q$ に比して無視し得る場合には上式は

$$T + \frac{2}{R} \frac{Q}{F} C_1 = \frac{2}{R} E \quad (14)$$

となり，組成下限界 $C_1$ と実験温度 $T$ との関係が與えられると同時に，これによつて活性化エネルギー $E$ の値が推定されるわけである． $C_1$ の温度の変化に関する実測値はあまり多くはないが，知られている数例に就いて<sup>3)</sup>上の式と比較して見ると，Table 2. に示されたような結果を得る．

Table 2.

Reactions	Q kcal.	$2Q/FR$ ( $F=7$ )		E kcal.
		Obs.	Calc.	
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	58	8.6	8.6	1.1
$\text{NH}_3 + \frac{3}{4}\text{O}_2$	76	4.7	11	2.0
$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	57.6	5.3	9.7	1.8
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$	191.7	24.5	27.4	1.8

その半分になつている．普通の活性化エネルギーは第一次活性化に対するものであるが，この場合は連鎖反応即ち第二次活性化に対する値を意味するものと考える事が出来る．

上の理論に於ては，助燃気体として空気を用いた場合と酸素を用いた場合を同様に取扱つたが，実際下限界は空気中と酸素中とで大差がないとされている．これは下限界附近に於ては大部分の酸素が窒素と同様に反応に與らないで，エネルギーの分配にだけ與つている事及び酸素と窒素の自由度の数が何れも7である爲に，空気と酸素とでその稀釈効果に大差がな

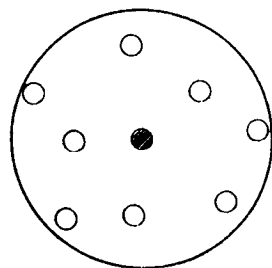


Fig. 3. Unit cell for one molecule of combustible gas

○ Oxygen  
● Combustible gas

即ち，(14)式から予想される $C_1-T$ の直線関係及びその傾斜は実験結果とよい一致を示している，これから得られた活性化エネルギーの値は，他の反應で從來知られている活性化エネルギーの値に比して遙に小さく略々 2kcal に近い値を示す．そして水素の場合は

い事を意味するものと考えられる。又多くの物質に就て、下限界が大体10%以下で上限界のように大きな差異がないのも稀積物質が共通である事に依るものと考えられる。

## 7. 組成上限界

次に、組成上限界に就て考える。前と同様にして、酸素分子1個当りの一区分を考えると

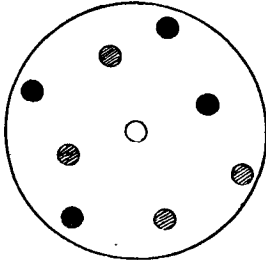


Fig. 4. Unit cell for one molecule of Oxygen.

- Oxygen
- Nitrogen
- ◐ Combustible gas.

Fig. 4 のようになる。Fig. 3 に比較すると、一見してその構造が著しく違う事に気付く。即ち、(1) 可燃氣體が反應に與らない過剰氣體となつてゐる事及び、(2) 空氣を用いない場合には酸素1個に対し4個の窒素を伴ひ、且つ上限界は一般に可燃氣體の割合が酸素に比し格別に大きくはないから、前のように各成分が無視出来ない。従て酸素中と空氣中とは発火性に相當の差異が予想される。實際、上限界は各可燃物質の種類、及び空氣中と酸素中とによつて、著しい差異が認められるのである。又過剰に存在する可燃氣體の特性が上限界に大きな影響を與える。

今、上限界(空氣中)に於ける可燃氣體の濃度を  $C_2$  すると、酸素1個当りの一区分に就ては

$$C_2 = \frac{B}{4+1+B}$$

となる。但し、 $B$  は一区分中の可燃氣體分子の数である。従て

$$B = \frac{5C_2}{1-C_2} \quad (15)$$

可燃氣體分子1個当りの反應熱を  $Q/\text{mol}$  とし、これに対する活性化エネルギーを  $E/\text{mol}$  すると、酸素1個当りの發生熱  $Q_{O_2}$  は次の如く與えられる。

$$Q_{O_2} = G(Q+E)$$

$$Q \gg E \text{ ならば } Q_{O_2} \doteq GQ \quad (16)$$

但し  $G$  は1個の可燃氣體分子と化合すべき酸素分子数である。(例えば  $H_2$  に対しては  $G = \frac{1}{2}$ ,  $CH_4$  に対しては  $G=2$ )。従て一区分中の各分子の自由度の数は次のようになる。

$$F = 5F_0 + \frac{5C_2}{1-C_2} F_B \quad (17)$$

茲に  $F_0$  は窒素及び酸素の自由度で夫々7となる。 $F_B$  は可燃氣體分子の自由度である。前と同様にして、発火條件式は次のようになる。

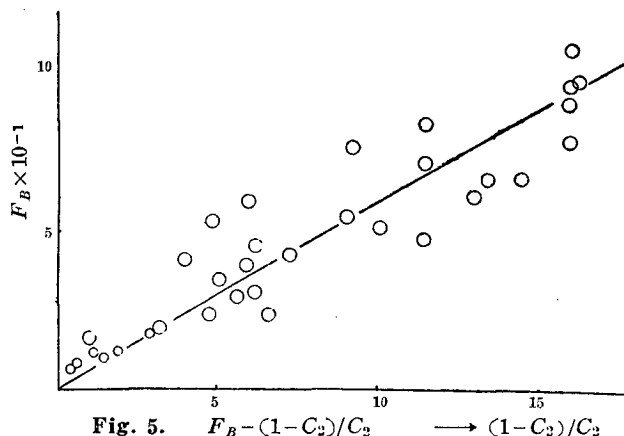
$$\frac{1}{2}RT + Q_{O_2}/F = E. \quad (18)$$

これに(15)及び(16)の關係を入れると

$$\frac{GQ}{5(E - \frac{1}{2}RT)} = 7 + \frac{C_2}{1-C_2} F_B \quad (19)$$

$GQ$  は酸素 1 個当りの発熱量であるが、多くの反応に就て 100kcal に近い値をとる。若し、 $E$  が前節に述べた

ように各反応を通じて一定値をとるとすれば、上の関係から最後の項が一定となるから、従て  $(1-C_2)/C_2$  の値は、 $F_B$  に関して直線的な関係が予想される。各種の反応に就て計算した結果を図に示すと Fig.5 のようになり、大体の傾向として、



上の関係が成立している事がわかる。又上の関係から  $E$  の値を求めると略々 2.0kcal となり前節に得た結果とよく一致する。空気の代りに酸素を用いる場合には

$$B = \frac{C_2}{1-C_2}$$

となり、(19)式は

$$\frac{GQ}{(E - \frac{1}{2}RT)} = 7 + \frac{C_2}{1-C_2} F_B \quad (20)$$

となり、一般に  $C_2$  は空気の場合に比して大きい値をとることになるが、これは実験結果にその傾向が認められる。

## 8. 結 論

- (1) 爆発反応の特長はその傳播性と限界性にある。
  - (2) 爆発波（特に爆轟波）の傳播過程は、化学反応の活性化過程が空間的に且つ巨視的に現れたものと見なすことが出来る。
  - (3) 定常的爆轟波の火焰尖端から放出されるエネルギーは近似的に反應熱に等しく、且つそのエネルギーは運動のエネルギーとして反應生成分子の各自由度に均等に配分され、その中の並進運動の平均速度が、爆轟波の傳播速度に相当する。
  - (4) 限界組成附近では、過剰に存在する氣體分子に配分される一自由度当りのエネルギーが活性化エネルギーを凌駕する時に始めて反應帶（火焰）の傳播が可能となる。
- 要するにこれらの假定によつて、爆発反應の本性とも云う可き傳播性及び限界性が一義的

に説明され、且つ反應物質の分子常数のみを用いて爆轟波の傳播速度、限界組成の溫度係数及び活性化エネルギーを計算する事が出来るのである。勿論これらの假定は尙吟味を要するものである。

この研究を発表するに当り、北大堀内壽郎教授並びに京大佐々木中二教授から有益な御教示を頂いた。茲に深く感謝の意を表する次第である。

#### 参 考 文 献

- 1) N. Semenov : "Chemical Kinetics and Chain Reactions" Oxford (1935).
- 2) 後藤廉平：物理化学の進歩, **16** 101, 141, 152 (1942).
- 3) Lewis and von Elbe : "Combustion, Flame and Explosions of Gases," Cambridge (1938).
- 4) Eyring, Powell, Duffey and Parlin : Chem. Rev., **45** No. 1 (1949).
- 5) 後藤廉平, 平井西夫：日本化学会第3年会, 反應速度討論会発表 (4. 5. 1950).
- 6) Burgess and Wheelers : J. Chem. Soc., **99** 2013 (1911).
- 7) White : J. Chem. Soc., **121** 2561 (1922).
- 8) Cowards and Jones : "Limits of Inflammability of Gases and Vapours" Bureau of Mines U. S. A (1939).

(1950年2月28日受理)